

Brennstoffzelle zur direkten Verstromung von Methanol

Publication number: DE19734634 (C1)

Publication date: 1999-01-07

Inventor(s): DIVISEK JIRI [DE]; DOHLE HENDRIK [DE]; PEINECKE V [DE]; OETJEN HANS-F [DE]; BUSENBENDER ILONA [DE]; SCHMITZ HEINZ [DE]

Applicant(s): KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH [DE]

Classification:

- **international:** *H01M8/06; H01M8/10; H01M8/06; H01M8/10;* (IPC1-7): H01M8/02; H01M4/86; H01M8/06

- **European:** H01M8/06B2B; H01M8/10B2

Application number: DE19971034634 19970811

Priority number(s): DE19971034634 19970811

Also published as:

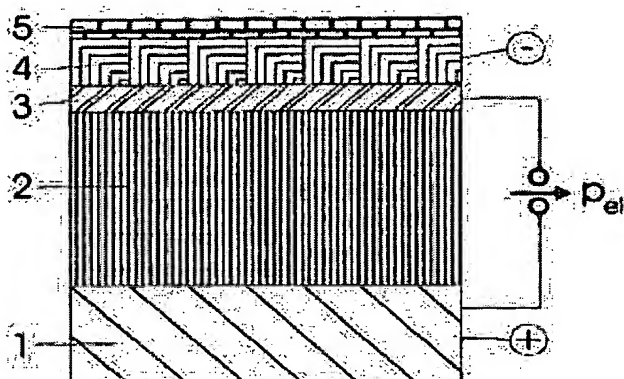
EP1012896 (A2)
EP1012896 (B1)
AU9529898 (A)
WO9908336 (A2)
WO9908336 (A3)

Cited documents:

EP0308761 (A1)

Abstract of DE 19734634 (C1)

The invention concerns a fuel cell comprising an anode, an ion-conducting electrolyte and a cathode. A barrier layer located on the cell anode side separates the fuels from the electrolyte and is permeable to atomic or molecular hydrogen. Means for reforming the fuel, for example in the form of a copper/zinc layer, is placed adjacent to the barrier layer. Said cell further comprises means oxidising the hydrogen passing through the barrier layer (protons generally). Unlike other fuel cells with direct methanol oxidation, it is possible to use any electrolytic material since it is no longer necessary to take into account the fuel chemical compatibility with the electrolytic material. The cell preserves its efficiency as, for example, the methanol cannot reach the cathode and poison the latter.; Moreover, the reforming process can be carried out at relatively low temperatures, since the hydrogen produced is permanently withdrawn from the reforming reaction.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 197 34 634 C 1**

⑥① Int. Cl.⁶:
H 01 M 8/02
H 01 M 4/86
H 01 M 8/08

⑳ Aktenzeichen: 197 34 634.0-45
㉔ Anmeldetag: 11. 8. 97
㉕ Offenlegungstag: -
㉖ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 7. 1. 99

DE 197 34 634 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑬ Patentinhaber:
Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE

⑭ Erfinder:
Divisek, Jiri, 52428 Jülich, DE; Dohle, Hendrik,
52249 Eschweiler, DE; Peinecke, V., 52070 Aachen,
DE; Oetjen, Hans-F., 52441 Linnich, DE;
Busenbender, Ilona, 52064 Aachen, DE; Schmitz,
Heinz, 52428 Jülich, DE

⑮ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
EP 03 08 761 A1
JP 06-203869 A zitiert in: Patents Abstracts
of Japan E-1619 v. 20.10.94, Vol. 18/Nr. 551;
JP 07-282824 A zitiert in: Patents Abstracts
of Japan;

⑮ Brennstoffzelle zur direkten Verstromung von Methanol

⑯ Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle, bestehend aus Anode, Ionenleitendem Elektrolyt und Kathode. Auf der Anodenseite der Brennstoffzelle befindet sich eine Sperrschicht. Die Sperrschicht trennt Brennstoffe vom Elektrolyten und ist durchlässig für atomaren oder molekularen Wasserstoff. An die Sperrschicht grenzt ein Mittel zur Reformierung des Brennstoffes, z. B. in Form einer Kupfer/Zinkschicht. Ein Mittel ist vorgesehen, das den durch die Sperrschicht hindurchtretenden Wasserstoff (in der Regel zu Protonen) oxidiert. Im Unterschied zur Direkt-Methanol-Brennstoffzelle kann hier jedes Elektrolytmaterial eingesetzt werden. Es muß nämlich nicht mehr auf chemische Verträglichkeit des Brennstoffes mit dem Elektrolytmaterial geachtet werden. Die Brennstoffzelle bleibt leistungsfähig, da beispielsweise Methanol nicht zur Kathode gelangen kann und diese vergiftet. Auch kann die Reformierung bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen ablaufen, da der Reformierungsreaktion beständig der entstehende Wasserstoff entzogen wird.

DE 197 34 634 C 1

Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle sowie deren Verwendung zur direkten Verstromung von Methanol.

Eine Brennstoffzelle, z. B. bekannt aus DE 42 41 150 C1, JP 06-203869 A oder JP 07-282524 A, weist eine Kathode, einen Elektrolyten und eine Anode auf. Der Kathode wird ein Oxidationsmittel, z. B. Luft und der Anode wird ein Brennstoff, z. B. Wasserstoff zugeführt. Kathode und Anode einer Brennstoffzelle weisen in der Regel eine durchgehende Porosität auf, damit die beiden Betriebsmittel Oxidationsmittel und Brennstoff den aktiven Bereichen der Elektroden zugeführt und das Produktwasser abgeführt werden können.

Aus der Druckschrift EP 0 308 761 A1 ist ein Bauteil für den Stromanschluß von Brennstoffzellen bekannt.

Es gibt sogenannte PEM-Brennstoffzellen, bei denen protonenleitende Membranen als Elektrolyt eingesetzt werden. Die Betriebstemperaturen liegen unterhalb von 130°C, um die üblicherweise eingesetzte Nafionmembran nicht zu zerstören.

An der Anode einer PEM-Brennstoffzelle bilden sich in Anwesenheit des Brennstoffs mittels eines Katalysators Wasserstoffionen (Protonen). Die Wasserstoffionen passieren den Elektrolyten und verbinden sich auf der Kathodenseite mit dem vom Oxidationsmittel stammenden Sauerstoff zu Wasser. Elektronen werden dabei freigesetzt und so elektrische Energie erzeugt.

Weist eine Brennstoffzelle einen alkalischen Elektrolyten auf, so wird das Oxidationsmittel in OH⁻ umgewandelt. OH⁻-Ionen passieren dann den Elektrolyten und verbinden sich anschließend mit zugeführtem Wasserstoff zu Wasser. Dabei wird der Wasserstoff ebenfalls oxidiert. Als Katalysator ist dann regelmäßig Nickel vorgesehen. Es wird dabei elektrische Energie freigesetzt.

Es ist aus DE 195 43 759 C1 bekannt, Brennstoffe wie Methan oder Methanol zunächst extern (d. h. außerhalb der Brennstoffzelle mittels eines Reformierreaktors) oder intern an der Anode der Brennstoffzelle zu reformieren. Durch die Reformierung entsteht der für die Brennstoffzelle benötigte Wasserstoff.

Die externe Reformierungsreaktion wird beispielsweise durch Kupfer/Zinklegierungen bewirkt.

Nachteilhaft ist der apparative sowie der regelungstechnische Aufwand bei der externen Reformierung sehr hoch. Auch vermag ein externer Reformierkeim reinen Wasserstoff zu produzieren. Eine aufwendige Wasserstoffreinigung ist erforderlich. Die für die endotherme Reformierungsreaktion benötigte Energie muß separat bereitgestellt werden. Das System weist eine große Trägheit auf und ist daher für einen dynamischen oder intermittierenden Betrieb ungeeignet.

Die aus DE 195 43 759 C1 bekannte interne Reformierung, wird unmittelbar in der Brennstoffzelle durchgeführt.

Nachteilhaft ist diese nur bei sehr hohen Betriebstemperaturen möglich.

Bei der sogenannten Direkt-Methanol-Brennstoffzelle, z. B. bekannt aus EP 0 068 508 B1, wird Methanol elektrochemisch unmittelbar an der Anode zu Protonen und CO₂ oxidiert. Betriebstemperaturen unterhalb von 130°C sind möglich.

Bei Betriebstemperaturen unterhalb von 130°C läuft die Methanoxidation nachteilhaft nur sehr langsam ab. Schlechte Wirkungsgrade sind die Folge. Methanol kann ferner durch die üblicherweise verwendeten Elektrolytpolymeren (z. B. Nafion) hindurchtreten. Das hindurchgetretene Methanol trägt nicht mehr zur Energieerzeugung bei. Die Kathodenreaktion, nämlich die Sauerstoffreduktion wird

ferner durch das hindurchgetretene Methanol gehemmt. Leistungsverluste treten auf.

Auch ist bei der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle darauf zu achten, daß der Elektrolyt nicht mit Methanol chemisch reagiert. Aus diesem Grunde scheidet beispielsweise Phosphorsäure als Elektrolytmaterial aus.

Eine Kupfer-Zinklegierung kann bei der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle regelmäßig nicht eingesetzt werden, da diese elektrochemisch nicht aktiv ist und sich diese regelmäßig nicht mit dem Material des Elektrolyten verträgt.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer Brennstoffzelle, bei der eine Reformierung des Brennstoffs unmittelbar an der Anode der Brennstoffzelle in gegenüber dem vorgenannten Stand der Technik verbesserter Weise durchgeführt werden kann.

Die Aufgabe der Erfindung wird durch die anspruchsgemäße Brennstoffzelle gelöst. Eine vorteilhafte Ausgestaltung ergibt sich aus dem Unteranspruch. Der Nebenanspruch betrifft eine vorteilhafte Verwendungsweise.

Auf der Anodenseite der Brennstoffzelle befindet sich eine Sperrschicht. Die Sperrschicht trennt mit Ausnahme von Wasserstoff die Brennstoffe vom Elektrolyten. Sie ist (praktisch) undurchlässig für Brennstoffe wie Methanol. Die Sperrschicht ist durchlässig für atomaren oder molekularen Wasserstoff.

Die Sperrschicht besteht z. B. aus einem elektronisch leitfähigen Hydridbildner und zwar insbesondere aus einem metallischen Hydridbildner, Palladium oder Palladium/Silberlegierungen stellen geeignete metallische Hydridbildner dar, um zu einer Sperrschicht im Sinne des Anspruchs zu gelangen.

Die Anode weist ferner einen Katalysator auf, der den durch die Sperrschicht hindurchtretenden Wasserstoff oxidiert. Im Fall einer protonendurchlässigen Membran wird der Wasserstoff zu Protonen oxidiert. Im Fall eines alkalischen Elektrolyten wird der Wasserstoff oxidiert und verbindet sich mit OH⁻-Ionen zu Wasser.

Weist die Anode beispielsweise ein Edelmetall wie Platin oder eine Edelmetalllegierung auf und ist der Elektrolyt protonenleitend, so wird der Wasserstoff mittels Katalyse zu Protonen oxidiert. Die Anode stellt hier folglich zugleich einen Katalysator dar, der den durch die Sperrschicht hindurchtretenden Wasserstoff zu Protonen oxidiert.

Brennstoffe wie Methanol sind bei der anspruchsgemäßen Vorrichtung von der Elektrolytschicht getrennt. Die bei der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle genannten Leistungsverluste (verursacht durch Brennstoffverluste und die gehemmte Kathodenreaktion) werden daher vermieden. Chemische Reaktionen zwischen dem Brennstoff und dem Elektrolytmaterial werden verhindert. Die Elektrolytschicht kann folglich im Unterschied zur Direkt-Methanol-Brennstoffzelle aus den üblichen Feststoffen wie Nafion oder Flüssigkeiten wie Phosphorsäure bestehen. Die Elektrolytschicht kann ferner alkalisch sein.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist die Sperrschicht elektrisch leitfähig. Sie kann so Anodenfunktionen übernehmen.

An die Sperrschicht grenzt unmittelbar ein Mittel zur Reformierung des Brennstoffes. Dieses kann als entsprechend katalytisch aktive Schicht ausgestaltet sein, die auf der Sperrschicht aufgebracht ist. Diese Schicht kann z. B. auf einem hochporösen Hydridbildner aufgebracht sein, so daß die Porenwände mit Reformierkatalysator beschichtet sind. Durch die räumlich enge Verbindung zum Hydridbildner wird Wasserstoff unmittelbar der Reaktionszone entzogen. Hierdurch wird die Reformierungsreaktion beschleunigt.

Die katalytisch aktive Schicht wird im folgenden reformierende Schicht genannt. Die reformierende Schicht kann

aus einer Kupfer-Zinklegierung, Platin oder einer Platin-Rutheniumlegierung bestehen. Pt oder Pt-Ru stellen dann einen Katalysator für die chemische Reaktion dar.

Die reformierende Schicht ist möglichst dünn auf ihrem Trägermaterial (das zugleich Sperrschichtmaterial sein sollte) aufgebracht, damit der Wasserstoff schnellstmöglich hindurch zum Sperrschichtmaterial diffundieren kann.

Der durch die Reformierung entstehende Wasserstoff entweicht durch die Sperrschicht. Er wird sozusagen "abgesaugt". Da sich folglich kein Reaktionsgleichgewicht der Reformierungsreaktion einstellen kann, wird die Reformierungsreaktion in Richtung der Produkte beschleunigt. Der Wirkungsgrad wird so verbessert. Die Reaktionstemperatur kann abgesenkt werden.

Der Beschleunigungseffekt bezüglich der Reformierung und die damit einhergehende Temperaturabsenkung ist maximal, wenn die Sperrschicht zugleich die Anode ist und der Katalysator für die Reformierungsreaktion unmittelbar auf der Sperrschicht aufgebracht ist.

Vorteilhaft weist die Sperrschicht ein hohes Lösungsvermögen für Wasserstoff auf. Der bei der Reformierung entstehende Wasserstoff wird so besonders schnell abgezogen. Palladiumlegierungen, z. B. Pd-Ag-Legierungen, insbesondere die mit einem Atomverhältnis Pd : Ag = 75 : 25, weisen ein hohes Lösungsvermögen für Wasserstoff im Sinne der Erfindung auf.

Vorteilhaft weist die Sperrschicht aufgeraute Oberflächen auf. Durch eine hohe Rauigkeit wird zum einen auf der Seite der Reformierschicht die wirksame Oberfläche für die Reformierungsreaktion vergrößert. Zum anderen wird auf der Seite des Elektrolyten das Desorptionsvermögen und die Oxidation des gelösten Wasserstoffs verbessert. Zudem wird durch die Rauigkeit die Haftung sowohl eines ionenleitenden Polymers als auch der äußeren reformierenden Schicht verbessert.

Die Rauigkeit kann z. B. durch elektrochemische Abscheidung von Palladium auf eine dünne Pd-Ag-Folie erreicht werden.

Die reformierende Schicht ist regelmäßig porös, um die katalytisch aktive Oberfläche zu vergrößern. Auch gelangt der entstehende Wasserstoff durch die Poren hindurch zur bzw. in die Sperrschicht.

Fig. 1 verdeutlicht den Aufbau der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle. Diese besteht aus einem Schichtsystem mit einer porösen Kathodenschicht 1, einer protonenleitenden Elektrolytschicht 2, einer Anode 3, einer Sperrschicht 4 und einer reformierenden Schicht 5. Die Anode stellt hier zugleich den anspruchsgemäßen Katalysator dar, der den durch die Sperrschicht hindurchtretenden Wasserstoff zu Protonen oxidiert.

CH_3OH gelangt zusammen mit H_2O zur reformierenden Schicht 5. Die Reformierungsreaktion findet daraufhin an der reformierenden Schicht 5 statt. Der resultierende Wasserstoff passiert die reformierende Schicht 5 und diffundiert durch die Sperrschicht 4 hindurch zur Anode 3. Als Abfallprodukt entsteht dabei CO_2 . Dieses entweicht. An der Anode 3 wird der Wasserstoff zu Protonen oxidiert. Die Protonen passieren die Elektrolytschicht 2 und gelangen so zur Kathode 1. Sauerstoff wird der Kathode 1 zugeführt und verbindet sich mit den Protonen zu Wasser. Ein elektrischer Strom wird so erzeugt.

Patentansprüche

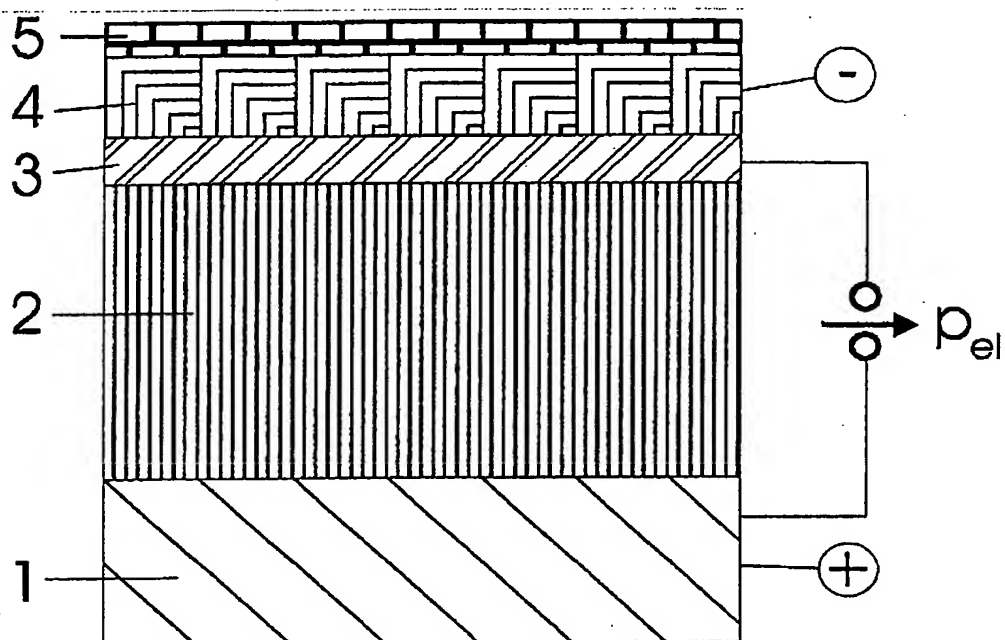
1. Brennstoffzelle mit einer Anode, einem Elektrolyt und einer Kathode, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf der vom Elektrolyt abgewandten Anodenseite eine für den Brennstoff undurchlässige, für atomaren oder mo-

lekularen Wasserstoff durchlässige Sperrschicht angeordnet ist, wobei die als Katalysator wirkende Anode der Oxidation des durch die Sperrschicht hindurchtretenden Wasserstoffes, und der mit der von der Anode abgewandten Seite der Sperrschicht in Verbindung stehende Katalysator der Reformierung des Brennstoffes unter Bildung von Wasserstoff dient.

2. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht zugleich die Anode ist.

3. Verwendung der Brennstoffzelle nach den Ansprüchen 1 oder 2 zur Verstromung von Methanol.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen



Figur 1.